

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

10

(11)Publication number : 2004-323791

(43)Date of publication of application : 18.11.2004

(51)Int.Cl.

C08L 67/04
B29C 45/00
C08J 7/00
C08K 3/00
C08K 5/29
C08L 67/02
// C08L101/16

(21)Application number : 2003-123881

(71)Applicant : MITSUBISHI PLASTICS IND LTD

(22)Date of filing : 28.04.2003

(72)Inventor : TANAKA KAZUYA
TAKAGI JUN
KATO YUKIO

(54) INJECTION MOLDED PRODUCT

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide an injection molded product which is biodegradable and excellent in impact resistance, heat resistance and dimensional stability.

SOLUTION: The molded product comprises a resin composition consisting of a lactic acid base resin, an aliphatic polyester excluding a lactic acid base resin, an aromatic polyester, and an inorganic filler having an average particle size of 1-5 μ m, wherein the inorganic filler has a content within a range of 5-20% by mass in the resin composition and the lactic acid base resin has a content within a range of 40-60% by mass in the resin composition.

(19) 日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11) 特許出願公開番号

特開2004-323791

(P2004-323791A)

(43) 公開日 平成16年11月18日(2004.11.18)

(51) Int. Cl.⁷

F I

テーマコード (参考)

C08L 67/04

C08L 67/04

Z B P

4 F O 7 3

B29C 45/00

B29C 45/00

Z A B

4 F 2 0 6

C08J 7/00

C08J 7/00

3 O 1

4 J O 0 2

C08K 3/00

C08J 7/00

C F D

4 J 2 0 0

C08K 5/29

C08K 3/00

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全 16 頁) 最終頁に続く

(21) 出願番号

特願2003-123881 (P2003-123881)

(22) 出願日

平成15年4月28日 (2003.4.28)

(71) 出願人 000006172

三菱樹脂株式会社

東京都千代田区丸の内2丁目5番2号

(74) 代理人 100107939

弁理士 大島 由美子

(74) 代理人 100100413

弁理士 渡部 温

(72) 発明者 田中 一也

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号

三菱樹脂株式会社社長浜工場内

(72) 発明者 高木 潤

滋賀県長浜市三ツ矢町5番8号

三菱樹脂株式会社社長浜工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 射出成形体

(57) 【要約】

【課題】生分解性を有し、かつ、優れた耐衝撃性、耐熱性、及び寸法安定性を有する射出成形体を提供すること。

【解決手段】射出成形体は、乳酸系樹脂、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル、芳香族脂肪族ポリエステル、および、平均粒径が1～5 μmの無機フィラーからなる樹脂配合物を含み、無機フィラーの含有量が樹脂配合物中5～20質量%の範囲内であり、乳酸系樹脂の含有量が樹脂配合物中40～60質量%の範囲内である組成物から形成して成る。

【選択図】

なし

【特許請求の範囲】

【請求項 1】

乳酸系樹脂、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル、芳香族脂肪族ポリエステル、および、平均粒径が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の無機フィラーからなる樹脂配合物を含み、該無機フィラーの含有量が該樹脂配合物中 $5 \sim 20$ 質量% の範囲内であり、前記乳酸系樹脂の含有量が該樹脂配合物中 $40 \sim 60$ 質量% の範囲内である組成物から形成して成ることを特徴とする射出成形体。

【請求項 2】

前記乳酸系樹脂、前記乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル、および、前記芳香族脂肪族ポリエステルの 100 質量部に対し、カルボジイミド化合物を $0.5 \sim 10$ 質量部の割合で配合したことを特徴とする請求項 1 記載の射出成形体。

【請求項 3】

前記カルボジイミド化合物が、ビス（ジプロピルフェニル）カルボジイミドであることを特徴とする請求項 2 記載の射出成形体。

【請求項 4】

温度 $60 \sim 130^\circ\text{C}$ で更に熱処理を行って結晶化させることを特徴とする請求項 1 から 3 のいずれか 1 項記載の射出成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、生分解性を有する射出成形体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】

従来のプラスチックは、自然環境中で長期にわたって安定であり、しかも嵩比重が小さいため、廃棄物埋め立て処理地の短命化を促進したり、自然の景観や野生動植物の生活環境を損なうという問題点が指摘されていた。そのため、自然環境中で経時的に分解、消失し、自然環境に悪影響を及ぼさない材料が求められている。このような材料として今日注目を集めているのは、生分解性樹脂である。生分解性樹脂は、土壌中や水中で、加水分解や微生物の作用によって生分解され、最終的には無害な分解物となることが知られている。また、コンポスト（堆肥化）処理された生分解性樹脂は、容易に廃棄されることが知られている。

実用化され始めている生分解性樹脂としては、脂肪族ポリエステル、変性 PVA、セルロースエステル化合物、デンプン変性体、及びこれらのブレンド体等がある。幅広い特性と汎用樹脂に近い加工性を有する脂肪族ポリエステルは、広く使われ始めており、例えば、乳酸系樹脂は、透明性、剛性、耐熱性等に優れていることから、ポリスチレンやポリエチレンテレフタレート の代替材料として、フィルム包装材料や射出成形の分野において注目されている。

【0003】

しかし、射出成形体は、熱が加わったり、経時変化によって収縮や反り等の変形が生じることがある。また、射出成形体の離型時に変形が生じることがある。このような変形を抑制するために、一般的に無機フィラーが配合されるが、無機フィラーを配合すると、射出成形体の耐衝撃性が低下する。例えば、特開 2002-105298 号公報には、収縮、反りが生じることを防ぐために、脂肪族ポリエステル樹脂にアスペクト比が 5 以上の無機充填剤を配合した乳酸系樹脂組成物が開示されている（例えば、特許文献 1 参照）。ところが、この無機フィラーを配合した樹脂組成物からなる射出成形体は耐衝撃性が低下し、また、無機フィラーのアスペクト比が大きくなるほど無機フィラーの配向が顕著になり、特に樹脂と樹脂の流れが合流する部分（ウェルドライン部）の強度が著しく低下する。

【0004】

【特許文献 1】

特開 2002-105298 号公報

10

20

30

40

50

【0005】

【発明が解決しようとする課題】

本発明は上記問題点を解決すべくなされたものであり、本発明の目的は、生分解性を有し、かつ、優れた耐衝撃性、耐熱性、及び寸法安定性を有する射出成形体を提供することにある。

【0006】

【課題を解決するための手段】

本発明者らは、このような現状に鑑み、鋭意検討を重ねた結果、本発明を完成するに至った。

本発明の射出成形体は、乳酸系樹脂、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル、芳香族脂肪族ポリエステル、および、平均粒径が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の無機フィラーからなる樹脂配合物を含み、該無機フィラーの含有量が該樹脂配合物中 $5 \sim 20$ 質量%の範囲内であり、前記乳酸系樹脂の含有量が該樹脂配合物中 $40 \sim 60$ 質量%の範囲内である組成物から形成して成ることを特徴とする。

10

ここで、前記乳酸系樹脂、前記乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル、および、前記芳香族脂肪族ポリエステルの 100 質量部に対し、カルボジイミド化合物を $0.5 \sim 10$ 質量部の割合で配合することができる。

また、前記カルボジイミド化合物が、ビス（ジプロピルフェニル）カルボジイミドであることができる。

また、本発明の射出成形体は、温度 $60 \sim 130^\circ\text{C}$ で更に熱処理が施されて結晶化させられていることが好ましい。

20

【0007】

【発明の実施の形態】

以下に、本発明を詳細に説明する。

本発明の射出成形体を形成するために用いられる組成物は、乳酸系樹脂、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル、芳香族脂肪族ポリエステル、および、平均粒径が $1 \sim 5 \mu\text{m}$ の無機フィラーからなる樹脂配合物を含む。ただし、無機フィラーの配合量は、樹脂配合物中、 $5 \sim 20$ 質量%の範囲内である。また、乳酸系樹脂の含有量が、樹脂配合物中、 $40 \sim 60$ 質量%の範囲内であり、残りは乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル、および、芳香族脂肪族ポリエステルと、後述する必要に応じて添加される添加剤、熱安定剤、抗酸化剤、UV吸収剤等である。特に、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル、および、芳香族脂肪族ポリエステルは、それぞれ、少なくとも 10 質量%以上含まれることが好ましい。乳酸系樹脂の配合量が 60 質量%を越えると、射出成形体の結晶性が高くなり、加熱や経時変化による収縮が大きくなるため寸法安定性に劣る。一方、乳酸系樹脂の配合量が 40 質量%を下回ると、射出成形体の結晶性が著しく低くなるため耐熱性が損なわれる。すなわち、乳酸系樹脂を樹脂配合物中 $40 \sim 60$ 質量%の範囲内で配合することにより、優れた耐衝撃性（例えばウェルドライン強度）、寸法安定性、及び耐熱性を兼ね備えた射出成形体を形成することができる。ここでウェルドライン強度とは、ウェルドライン部における耐衝撃性の度合いを示すものとし、日本工業規格 JIS K-7110に基づいて測定されたアイゾット衝撃強度で表す。本発明においては、アイゾット衝撃強度が 5 kJ/m^2 以上であることが好ましい。

30

40

【0008】

本発明に用いられる乳酸系樹脂は、構造単位がL-乳酸であるポリ（L-乳酸）、構造単位がD-乳酸であるポリ（D-乳酸）、構造単位がL-乳酸及びD-乳酸であるポリ（DL-乳酸）や、これらの混合体である。ここで、乳酸系樹脂のD乳酸（D体）とL乳酸（L体）の構成比は、L体：D体 $=100:0 \sim 90:10$ 、もしくは、L体：D体 $=0:100 \sim 10:90$ であることが好ましく、L体：D体 $=99.5:0.5 \sim 94:6$ 、もしくは、L体：D体 $=0.5:99.5 \sim 6:94$ であることがより好ましい。L体とD体の構成比がかかる範囲外では、成形体の耐熱性が得られにくく、用途が制限されることがある。なお、L体とD体との共重合比が異なる乳酸系樹脂をブレンドしてもよく、こ

50

の場合には、複数の乳酸系樹脂のL体とD体との共重合比の平均値が上記範囲内に入るようにすれば良い。

【0009】

乳酸系樹脂の重合法としては、縮合重合法、開環重合法等の公知の方法を採用することができる。例えば、縮合重合法では、L-乳酸またはD-乳酸、あるいはこれらの混合物を直接脱水縮合重合して任意の組成を有する乳酸系樹脂を得ることができる。

また、開環重合法では、適当な触媒を選択し、必要に応じて重合調整剤等も用いて、乳酸の環状二量体であるラクチドから乳酸系樹脂を得ることができる。ラクチドには、L-乳酸の二量体であるL-ラクチド、D-乳酸の二量体であるD-ラクチド、さらにL-乳酸とD-乳酸からなるDL-ラクチドがあり、これらを必要に応じて混合して重合することにより、任意の組成、結晶性を有する乳酸系樹脂を得ることができる。

10

【0010】

さらに、耐熱性を向上させる等の必要に応じて、少量の共重合成分を添加することができ、例えば、テレフタル酸のような非脂肪族ジカルボン酸及び／又はビスフェノールAのエチレンオキサイド付加物のような非脂肪族ジオール等を使用することができる。

さらにまた、分子量増大を目的として、少量の鎖延長剤、例えば、ジイソシアネート化合物、エポキシ化合物、酸無水物等を使用することもできる。

【0011】

乳酸系樹脂は、さらに、乳酸および／又は乳酸以外の α -ヒドロキシカルボン酸等の他のヒドロキシカルボン酸単位との共重合体であっても、脂肪族ジオール及び／又は脂肪族ジカルボン酸との共重合体であってもよい。

20

他のヒドロキシカルボン酸単位としては、乳酸の光学異性体（L-乳酸に対してはD-乳酸、D-乳酸に対してはL-乳酸）、グリコール酸、3-ヒドロキシ酪酸、4-ヒドロキシ酪酸、2-ヒドロキシ-n-酪酸、2-ヒドロキシ-3, 3-ジメチル酪酸、2-ヒドロキシ-3-メチル酪酸、2-メチル乳酸、2-ヒドロキシカプロン酸等の2官能脂肪族ヒドロキシカルボン酸やカプロラクトン、ブチロラクトン、バレロラクトン等のラクトン類が挙げられる。

乳酸系樹脂に共重合される脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。

また、脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸及びドデカン二酸等が挙げられる。

30

【0012】

本発明に使用される乳酸系樹脂は、重量平均分子量が5万～40万の範囲であることが好ましく、10万～25万の範囲であることが更に好ましい。乳酸系樹脂の重量平均分子量が5万より小さい場合には、機械物性や耐熱性等の実用物性がほとんど発現されず、40万より大きい場合には、熔融粘度が高すぎて成形加工性に劣ることがある。

【0013】

本発明に好ましく使用される乳酸系樹脂としては、(株)島津製作所製の「ラクティ」シリーズ、三井化学(株)製の「レイシア」シリーズ、カーギル・ダウ社製の「Nature Works」シリーズ等が挙げられる。

40

【0014】

本発明に用いられる乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとしては、例えば、脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮合重合して得られる脂肪族ポリエステル、環状ラクトン類を開環重合して得られる脂肪族ポリエステル、合成系脂肪族ポリエステル等が挙げられる。

脂肪族ジオールとしては、エチレングリコール、1, 4-ブタンジオール、1, 4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられ、脂肪族ジカルボン酸としては、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が挙げられる。脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮合重合して得られる脂肪族ポリエステルは、上記脂肪族ジオールと、上記脂肪族ジカルボン酸の中から、それぞれ1種類以上を選んで縮合重合することにより

50

得られる。また、必要に応じて、イソシアネート化合物等で分子量をジャンプアップして所望のポリマーを得ることができる。本発明においては、かかる脂肪族ポリエステルは生分解性であることが好ましい。脂肪族ジオールと脂肪族ジカルボン酸とを縮合重合して得られる脂肪族ポリエステルとしては、例えば、昭和高分子（株）製の「ビオノーレ」シリーズ、イレケミカル社製の「Enpole」等が商業的に入手可能なものとして挙げられる。

環状ラクトン類を開環重合して得られる脂肪族ポリエステルとしては、 ϵ -カプロラクトン、 δ -バレロラクトン、 β -メチル- δ -バレロラクトン等の環状モノマーの中から、1種類以上を選んで重合して得られるものが挙げられる。例えば、ダイセル化学工業（株）製の「セルグリーン」シリーズが商業的に入手可能なものとして挙げられる。

合成系脂肪族ポリエステルとしては、例えば、環状酸無水物とオキシラン類、具体的には、無水コハク酸と、エチレンオキサイド、プロピレンオキサイド等との共重合体等が挙げられる。乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルは、樹脂配合物中、10質量%以上含まれることが好ましい。この配合量が10質量%以上含まれれば、金型からの離形性に優れる。

【0015】

本発明に用いられる芳香族脂肪族ポリエステルとしては、例えば、芳香族ジカルボン酸成分、脂肪族ジカルボン酸成分、及び脂肪族ジオール成分を縮合重合して得られる、生分解性を有する芳香族脂肪族ポリエステルが挙げられる。

芳香族ジカルボン酸成分としては、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、2,6-ナフタレンジカルボン酸等が挙げられ、脂肪族ジカルボン酸成分としては、例えば、コハク酸、アジピン酸、スベリン酸、セバシン酸、ドデカン二酸等が挙げられ、脂肪族ジオール成分としては、例えば、エチレングリコール、1,4-ブタンジオール、1,4-シクロヘキサジメタノール等が挙げられる。なお、芳香族ジカルボン酸成分、脂肪族ジカルボン酸成分、及び脂肪族ジオール成分は、それぞれ2種類以上を用いることもできる。

本発明において、最も好適に用いられる芳香族ジカルボン酸成分はテレフタル酸であり、脂肪族ジカルボン酸成分はアジピン酸であり、脂肪族ジオール成分は1,4-ブタンジオールである。

脂肪族ジカルボン酸及び脂肪族ジオールからなる脂肪族ポリエステルは生分解性を有することが知られているが、芳香族脂肪族ポリエステルにおいて生分解性を発現させるためには、芳香環と芳香環との間に脂肪族鎖が存在することが必要である。そのため、芳香族ジカルボン酸成分は50モル%以下であることが好ましい。

芳香族脂肪族ポリエステルの代表的なものとしては、ポリブチレンアジペートとテレフタレートとの共重合体や、テトラメチレンアジペートとテレフタレートとの共重合体等が挙げられる。ポリブチレンアジペートとテレフタレートとの共重合体として、BASF社製の「Ecoflex」を商業的に入手することができ、また、テトラメチレンアジペートとテレフタレートとの共重合体として、Eastman Chemicals社製の「Estar Bio」を商業的に入手することができる。

芳香族脂肪族ポリエステルは樹脂配合物中、10質量%以上含まれることが好ましい。この配合量が10質量%以上であれば、耐衝撃性、特に、アイゾット衝撃強度に優れる。

【0016】

本発明においては、耐衝撃性の改良効果の点から、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル及び芳香族脂肪族ポリエステルのガラス転移温度（T_g）が0℃以下であることが好ましい。

【0017】

本発明の樹脂配合物は、平均粒径が1～5 μ mの無機フィラーを樹脂配合物中5～20質量%の範囲内で含有し、7～15質量%の範囲内で含有することが好ましい。無機フィラーの含有量が20質量%より多いと、得られた成形体の強度低下が生じることがあり、5質量%未満では得られた成形体の収縮や反りを抑制できないことがある。

本発明に用いられる無機フィラーの平均粒径は1～5 μ mの範囲内であり、2～4 μ mで

10

20

30

40

50

あることが好ましい。平均粒径が $5\ \mu\text{m}$ よりも大きい場合には、無機フィラーが破壊の開始点となるため、射出成形体の強度が低下する。また、平均粒径が $1\ \mu\text{m}$ よりも小さい場合には、無機フィラーの分散不良が生じる。なお、本発明において、無機フィラーの平均粒径は、レーザー回折法により測定した値で示す。

【0018】

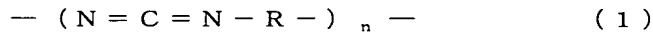
本発明に用いられる無機フィラーの具体例としては、タルク、カオリン、炭酸カルシウム、ベントナイト、マイカ、セリサイト、ガラスフレーク、黒鉛、水酸化マグネシウム、水酸化アルミニウム、三酸化アンチモン、硫酸バリウム、ホウ酸亜鉛、含水ホウ酸カルシウム、硝酸鉄、硝酸銅、硝酸亜鉛、硝酸ニッケル、アルミナ、マグネシア、ウォラストナイト、ゾノトライト、セピオライト、ウィスカー、ガラス繊維、金属粉末、ビーズ、シリカバルーン、シラスバルーン等が挙げられる。また、上記無機フィラーの表面を、チタン酸、脂肪酸、シランカップリング剤等で処理することにより、樹脂との接着性を向上させ、無機フィラーの効果を向上させることができる。

【0019】

ところで、乳酸系樹脂等の脂肪族ポリエステルから成る成形体は、長期間保存される場合には、空気中の水蒸気や外部からの水分によって加水分解を起こし、機械物性の低下を招くことがあった。特に、温度 60°C 以上、相対湿度 60% 以上のような高温多湿の雰囲気下では、数時間から数週間で分解されて使用できなくなることがあった。そこで、このような雰囲気下でも加水分解を起こさない射出成形体が求められている。

【0020】

本発明においては、射出成形体に耐加水分解性を付与するために、さらにカルボジイミド化合物を添加することが好ましい。本発明に用いられるカルボジイミド化合物としては、下記一般式 (1) に示す基本構造を有するものが挙げられる。



ただし、式中、R は有機系結合単位を示す。例えば、R は、脂肪族、脂環族、又は芳香族であることができる。n は、1 以上の整数を示し、通常は 1 ～ 50 の間で適宜、決定される。n が 2 以上の場合に、2 以上の R は同一でも異なってもよい。

【0021】

具体的には、例えば、ビス (ジプロピルフェニル) カルボジイミド、ポリ (4, 4' - ジフェニルメタンカルボジイミド)、ポリ (p - フェニレンカルボジイミド)、ポリ (m - フェニレンカルボジイミド)、ポリ (トリルカルボジイミド)、ポリ (ジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ (メチルジイソプロピルフェニレンカルボジイミド)、ポリ (トリイソプロピルフェニレンカルボジイミド) 等、及び、これらの単量体がカルボジイミド化合物として挙げられる。これらのカルボジイミド化合物は単独で使用しても、あるいは、2 種以上組み合わせて使用してもよい。

【0022】

カルボジイミド化合物は、乳酸系樹脂、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル、および、芳香族脂肪族ポリエステルの合計質量が 100 質量部に対して、0.5 ～ 10 質量部の範囲内で配合されることが好ましい。かかる範囲内であれば、耐加水分解性の改良効果が発現され、カルボジイミド化合物のブリードアウトが起こることがなく、そのため成形体の外観不良や、可塑化による機械物性の低下が起きにくい。また、生分解性やコンポスト分解性が損なわれることもない。

【0023】

本発明の効果を損なわない範囲で、熱安定剤、抗酸化剤、UV 吸収剤、光安定剤、顔料、着色剤、滑剤、核剤、可塑剤等の添加剤を添加することができる。

【0024】

次に、本発明の射出成形体の成形方法について説明する。

本発明の射出成形体は、乳酸系樹脂、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル、芳香族脂肪族ポリエステル、無機フィラー、及び、必要に応じて、カルボジイミド化合物、その他添加剤等の各原料を、同一の射出成形機に投入し、直接混合して射出成形することにより得

10

20

30

40

50

ることができる。あるいは、ドライブレンドした原料を、二軸押出機を用いてストランド形状に押出してペレットを作製しておき、このペレットを用いて射出成形機により射出成形体を得ることができる。

いずれの方法で射出成形体を形成するにしても原料の分解による分子量の低下を考慮する必要があるが、各原料を均一に混合させるためには後者を選択することが好ましい。

【0025】

具体的には、例えば、乳酸系樹脂、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル、芳香族脂肪族ポリエステル、及び、無機フィラーを、十分に乾燥して水分を除去した後、二軸押出機を用いて熔融混合し、ストランド形状に押出してペレットを作製する。ただし、乳酸系樹脂はL-乳酸構造とD-乳酸構造の組成比によって融点が変わること、また、乳酸系樹脂、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル、及び、芳香族脂肪族ポリエステルの混合の割合によって混合樹脂の融点が変わること等を考慮して、熔融押出温度を適宜選択することが好ましい。通常、100℃～250℃の温度範囲内で選択される。

【0026】

作製したペレットを十分に乾燥し、水分を除去した後、例えば、熱可塑性樹脂を成形する場合に一般的に採用される射出成形方法、ガスアシスト成形法、射出圧縮成形法等の射出成形法によって射出成形体を得ることができる。また、その他目的に応じて、上記の方法以外でもインモールド成形法、ガスプレス成形法、2色成形法、サンドイッチ成形法、PUSH-PULL、SCORIM等を採用することもできる。ただし、射出成形方法は、これらに限定されるものではない。

【0027】

本発明に用いられる射出成形装置は、一般的な射出成形機、ガスアシスト成形機、射出圧縮成形機等と、これらの成形機に用いられる成形用金型及び付帯機器、金型温度制御装置、原料乾燥装置等を備えている。

成形条件は、射出シリンダー内での樹脂の熱分解を避けるために、熔融樹脂温度が170℃～210℃の範囲で成形することが好ましい。

【0028】

射出成形体を非晶状態で得る場合には、成形サイクル（型閉～射出～保圧～冷却～型開～取出）の冷却時間を短くするために、金型温度は可能な限り低温であることが好ましい。金型温度は、一般的には15℃～55℃であることが好ましく、チラーを用いることも望ましい。ただし、後結晶化時の成形体の収縮、反り、変形等を抑制するためには、金型温度を15℃～55℃の範囲内でも高温側に設定することが好ましく、例えば、30～50℃であることが好ましい。

【0029】

また、本発明の射出成形体のように無機フィラーを添加した成形体では、添加量が多いほど成形体の表面にフローマークが発生し易くなるので、射出速度を、無機フィラーを添加しない場合より低速にすることが好ましい。

【0030】

本発明においては、射出成形によって得られた成形体に、熱処理を行い結晶化させることが好ましい。このように成形体を結晶化させることにより、成形体の耐熱性をさらに向上させることができる。耐熱性は、日本工業規格 JIS K-7191に基づいて測定された荷重たわみ温度で示される。本発明においては、荷重たわみ温度（A法、エッジワイズ）が55℃以上であることが好ましい。

熱処理温度は、60℃～130℃の範囲であることが好ましく、70℃～90℃の範囲であることがより好ましい。熱処理温度が60℃以上、130℃以下であれば、成形体の結晶化が進行しやすく、形成された成形体を冷却する際に、成形体に変形や収縮が生じにくい。

熱処理時間は、材料の組成、熱処理装置、及び熱処理温度に応じて適宜設定されるが、例えば、熱処理温度が70℃の場合には15分～5時間熱処理を行うことが好ましく、また、熱処理温度が130℃の場合には10秒～30分間熱処理を行うことが好ましい。成形

10

20

30

40

50

体を結晶化させる方法としては、射出成形後に金型の温度を上げて金型内で結晶化させる方法や、射出成形体を非晶状態で金型から取り出した後、熱風、蒸気、温水、遠赤外線ヒーター、IHヒーター等で結晶化させる方法等が挙げられる。熱処理の際には、射出成形体を固定しなくてもよいが、成形体の変形を防止するためには、金型、樹脂型等で固定することが好ましい。また、生産性を考慮に入れると、梱包した状態で熱処理を行うことが好ましい。

【0031】

例えば、金型内で結晶化させる場合には、加熱した金型内に熔融樹脂を充填した後、一定時間金型内で保持する。金型温度は60℃～130℃であることが好ましく、さらに好ましくは70℃～90℃である。金型温度が60℃以上、130℃以下であれば、結晶化が短時間で完了し、サイクルを短くすることができ、成形体のリリース時に変形が生じること

10

【0032】

本発明の射出成形体は、優れた耐衝撃性、耐熱性、寸法安定性に優れているので、家電製品、自動車部品、その他の一般的な成形品として使用することができ、また、カルボジイミド化合物を添加した場合には良好な耐加水分解性を示すので、高温多湿条件下で長期間保管することも可能である。また、本発明の射出成形体は土中等で生分解することができるので、環境保護の観点からも優れた成形体である。

【0033】

本発明の実施形態の一例として、電卓型成形体を図1に示す。図1(a)は、電卓型成形体の平面図であり、(b)はその正面図である。1～6は貫通孔の穴あき部であり、1は計算結果を表示する窓部となる部分、2、3は数字等のキー部分となる部分、4、5、6は爪を掛ける部分である。

20

【0034】

【実施例】

以下に、実施例を示して本発明を具体的に説明するが、これらにより本発明は何ら制限を受けるものではなく、本発明の技術的範囲を逸脱しない範囲内で種々の応用が可能である。なお、実施例中に示す測定値は下記に示すような条件で測定を行い、算出した。

【0035】

(1) ウェルドライン強度 (耐衝撃性)

日本工業規格 JIS K 7110に基づいて、1号A試験片 (長さ64mm×幅12.7mm×厚さ4.0mm) を試験片の中央部にウェルドラインが位置するように作製した。この試験片について、衝撃試験機 ((株) 東洋精機製作所製の「JIS D-D」) を用いて、23℃におけるアイゾット衝撃強度の測定を行った。アイゾット衝撃強度は、5kJ/m² 以上を実用基準とした。

30

【0036】

(2) 耐熱性

日本工業規格 JIS K-7191に基づいて、試験片 (長さ120mm×幅11mm×厚さ3mm) を作製し、荷重たわみ温度試験装置 ((株) 東洋精機製作所製の「S-3M」) を用いて、荷重たわみ温度の測定を行った。ただし、測定は、A法、エッジワイズ方向、試験片に加える曲げ応力は1.80MPaの条件で行った。荷重たわみ温度は、55℃以上を実用基準とした。

40

【0037】

(3) 寸法安定性

電卓型金型を準備し、東芝機械 (株) 製の射出成形機「IS50E」を用いて、図1に示す形状の電卓型非晶性成形体を得た (X=約7.6cm、Y=約12.2cm)。この時の成形条件は、シリンダー温度195℃、金型温度25℃、射出圧力110MPa、射出時間1.5秒、保持圧力80MPa、保持時間3.0秒、背圧10MPa、スクリー回転数110rpmであった。

成形後に、測定室内 (温度23℃、相対湿度50%) で成形体を24時間静置し、図1に

50

示すXとYの寸法を測定した。その後、温度70℃で3.5時間、熱処理（アニール処理）を行った。ただし、アニール処理は、恒温恒湿オープンを用い、成形体に負荷のかからない状態で静置させて行った。アニール処理後、直ちに成形体を取り出し、測定室内で24時間静置した後、再度、XとYの寸法を測定し、アニール処理による収縮率を算出した。ただし、XとYの寸法の測定には三次元測定機を用いた。また、評価は、下記評価基準に基づいて行った。記号「○」、「△」は実用基準を満たすものである。

評価基準：

「○」… XとYの収縮率が、共に1.0%未満であるもの

「△」… XまたはYの収縮率のいずれか一方が1.0%以上であるか、又は、共に1.0%以上、2.0%未満であるもの

「×」… XとYの収縮率が、共に2.0%以上であるもの

【0038】

（4）樹脂配合物のみかけ上の重量平均分子量

ゲルパーミエーションクロマトグラフィーを用いて、溶媒クロロホルム、溶液濃度0.2wt/vol%、溶液注入量200μL、溶媒流速1.0mL/分、溶媒温度40℃で測定を行い、ポリスチレン換算で、樹脂配合物のみかけ上の重量平均分子量を算出した。ただし、用いた標準ポリスチレンの重量平均分子量は、2000000、430000、110000、35000、10000、4000、600である。

【0039】

（5）耐加水分解性

成形体を、85℃、相対湿度80%に調整した恒温恒湿機（タバイエスペック製、「LH-112」）中に、100時間静置して湿熱試験を行い、湿熱試験前後の樹脂配合物のみかけ上の重量平均分子量を測定し、分子量保持率を下記式により算出した。分子量保持率は、70%以上を実用基準とした。

(湿熱試験後の重量平均分子量)

$$\text{分子量保持率 (\%)} = \frac{\text{分子量保持率 (\%)}}{\text{分子量保持率 (\%)}} \times 100$$

(湿熱試験前の重量平均分子量)

【0040】

（実施例1）

乳酸系樹脂としてカーギル・ダウ社製の「Nature Works 4031D」（L-乳酸/D-乳酸=98.5/1.5、重量平均分子量20万）、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステルとして昭和高分子（株）製の「ビオノーレ1003」（ポリブチレンサクシネート）、芳香族脂肪族ポリエステルとしてBASF社製の「Ecoflex」（テレフタル酸24モル%、アジピン酸26モル%、1,4-ブタンジオール50モル%）、及び、無機フィラーとして日本タルク（株）製のタルク「SG-95」（平均粒径：2.5μm）を用いた。「Nature Works 4031D」と「ビオノーレ1003」と「Ecoflex」と「SG-95」とを、質量比で55:25:10:10の割合でドライブレンドした後、この混合物を、三菱重工（株）製の40mmφ小型同方向二軸押出機を用いて、180℃でコンパウンドし、ペレット形状にした。得られたペレットを、東芝機械（株）製の射出成形機「IS50E」（スクリー径25mm）に投入し、L1000mm×W1000mm×t4mmの板材を射出成形した。主な成形条件は以下の通りである。

1) 温度条件：シリンダー温度（195℃）、金型温度（20℃）

2) 射出条件：射出圧力（115MPa）、保持圧力（55MPa）

3) 計量条件：スクリー回転数（65rpm）、背圧（15MPa）

次に、得られた板材をベーキング試験装置（（株）大栄科学精器製作所製、「DKS-5S」）内に静置し、70℃で3.5時間熱処理を行った。熱処理後の板材（射出成形体）について、ウェルドライン強度、耐熱性、及び寸法安定性の評価を行った。その結果を表

10

20

30

40

50

1に示す。

【0041】

(実施例2)

実施例1において、「Nature Works 4031D」、「バイオノーレ1003」、「Ecoflex」、及び「SG-95」の配合量を、表1に示すように質量比で55:20:15:10に変更した以外は実施例1と同様にして、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0042】

(実施例3)

実施例1において、「Nature Works 4031D」、「バイオノーレ1003」、「Ecoflex」、及び「SG-95」の配合量を、表1に示すように質量比で55:15:20:10に変更した以外は実施例1と同様にして、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0043】

(実施例4)

実施例1において、「Nature Works 4031D」、「バイオノーレ1003」、「Ecoflex」、及び「SG-95」の配合量を、表1に示すように質量比で55:30:10:5に変更した以外は実施例1と同様にして、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0044】

(実施例5)

実施例1において、「Nature Works 4031D」、「バイオノーレ1003」、「Ecoflex」、「SG-95」の配合量を、表1に示すように質量比で55:20:10:15に変更した以外は実施例1と同様にして、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0045】

(比較例1)

実施例1において、無機フィラーとして、日本タルク(株)製のタルク「SG-95」の代わりに、日本タルク(株)製の「マイクロエースK-1」タルク(平均粒径:7.4 μ m)を用いた以外は実施例1と同様にして、射出成形体を作製した。すなわち、「Nature Works 4031D」、「バイオノーレ1003」、「Ecoflex」、及び「マイクロエースK-1」の配合量は、表1に示すように質量比で55:25:10:10の割合であった。

得られた射出成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0046】

(比較例2)

実施例1において、無機フィラーとして日本タルク(株)製のタルク「SG-95」の代わりに、日本タルク(株)製のタルク「MS」(平均粒径:13.0 μ m)を用いた以外は実施例1と同様にして、射出成形体を作製した。すなわち、「Nature Works 4031D」、「バイオノーレ1003」、「Ecoflex」、及び「MS」の配合量は、表1に示すように質量比で55:25:10:10の割合である。

得られた射出成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0047】

(比較例3)

実施例1において、表1に示すように、無機フィラーを用いずに、「Nature Works 4031D」と「バイオノーレ1003」と「Ecoflex」との配合量を、質量比で55:35:10に変更した以外は実施例1と同様にして、射出成形体を作製した。

得られた射出成形体について、実施例1と同様の評価を行った。その結果を表1に示す。

【0048】

10

20

30

40

50

(比較例 4)

実施例 1 において、「Nature Works 4031D」、「バイオノーレ 1003」、「Ecoflex」、及び「SG-95」の配合量を、表 1 に示すように質量比で 55:10:10:25 に変更した以外は実施例 1 と同様にして、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0049】

(比較例 5)

実施例 1 において、「Nature Works 4031D」、「バイオノーレ 1003」、「Ecoflex」、及び「SG-95」の配合量を、表 1 に示すように質量比で 35:45:10:10 に変更した以外は実施例 1 と同様にして、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

10

【0050】

(比較例 6)

実施例 1 において、「Nature Works 4031D」、「バイオノーレ 1003」、「Ecoflex」、及び「SG-95」の配合量を、表 1 に示すように質量比で 65:15:10:10 に変更した以外は実施例 1 と同様にして、射出成形体を作製した。得られた射出成形体について、実施例 1 と同様の評価を行った。その結果を表 1 に示す。

【0051】

【表 1】

		実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5	比較例 1	比較例 2	比較例 3	比較例 4	比較例 5	比較例 6	
配合 (質量部)	樹脂	Nature Works 4031D	55 (61%)*	55 (61%)	55 (61%)	55 (65%)	55 (61%)	55 (61%)	55 (55%)	55 (73%)	35 (39%)	65 (72%)	
		ピオノーレ 1003	25 (28%)	20 (22%)	15 (17%)	30 (31.6%)	20 (23.5%)	25 (28%)	25 (28%)	35 (35%)	10 (13%)	45 (50%)	15 (17%)
		Ecoflex	10 (11%)	15 (17%)	20 (22%)	10 (10.5%)	10 (11.8%)	10 (11%)	10 (11%)	10 (10%)	10 (13%)	10 (11%)	10 (11%)
無機 ファイラー	SG-95 (2.5μm)	10	10	10	5	15				25	10	10	
	ミクロエース K-1 (7.4μm)						10						
	MS (13.0μm)							10					
ウエルドライン強度 (kJ/m ²)		9	11	14	15	6	3	1	35	2	15	6	
荷重たわみ温度 (°C)		57	57	55	56	58	57	57	52	60	48	59	
寸法安定性		○	○	○	○	○	○	○	×	○	○	×	

* 樹脂の配合における () 内の数値は、乳酸系樹脂、脂肪酸ポリエステルおよび芳香族脂肪族ポリエステルの合計質量中に占める割合である。

【0052】

表1から明らかなように、実施例1～5の射出成形体はウエルドライン強度が5 kJ/m²以上、荷重たわみ温度が55℃以上であり、また、寸法安定性が良好であることがわか

った。

一方、平均粒径が $5\mu\text{m}$ を超える無機フィラーを用いた比較例1および2は、ウェルドライン強度が著しく低かった。無機フィラーを含まない比較例3は、射出成形体の寸法安定性が劣り、荷重たわみ温度も 55°C 未満であり耐熱性に劣っていた。無機フィラーの含有量が樹脂配合物中20質量%より多い比較例4では、射出成形体のウェルドライン強度が非常に低かった。また、乳酸系樹脂の含有量が樹脂配合物中40質量%未満である比較例5は、荷重たわみ温度が 55°C 未満であり耐熱性に劣っており、乳酸系樹脂の含有量が樹脂配合物中60質量%より多い比較例6は、寸法安定性に劣っていた。

【0053】

(実施例6)

実施例1において、表2に示すように、さらにカルボジイミド化合物としてビス(ジプロピルフェニル)カルボイミド(ラインケミー社製、「スタバクゾールI」)を用い、「Nature Works 4031D」と「バイオノーレ1003」と「Ecoflex」と「SG-95」と「スタバクゾールI」との配合量を、質量比で55:25:10:10:1.5の割合に変更した以外は実施例1と同様にして、射出成形体を作製した。なお、「スタバクゾールI」の配合割合1.5質量部は、乳酸系樹脂、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル及び芳香族脂肪族ポリエステルの合計100質量部に対しては、約1.67質量部に相当する。

得られた射出成形体について、耐加水分解の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0054】

(実施例7)

実施例6において、「Nature Works 4031D」、「バイオノーレ1003」、「Ecoflex」、「SG-95」、及び「スタバクゾールI」の配合量を、表2に示すように質量比で55:25:10:10:3.0の割合に変更した以外は実施例6と同様にして、射出成形体を作製した。なお、「スタバクゾールI」の配合割合3.0質量部は、乳酸系樹脂、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル及び芳香族脂肪族ポリエステルの合計100質量部に対しては、約3.33質量部に相当する。

得られた射出成形体について、実施例6と同様の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0055】

(実施例8)

実施例1において、表2に示すように、さらにカルボジイミド化合物としてラインケミー社製の「スタバクゾールP」(ポリカルボジイミド化合物)を用い、「Nature Works 4031D」と「バイオノーレ1003」と「Ecoflex」と「SG-95」と「スタバクゾールP」との配合量を、質量比で55:25:10:10:1.5の割合に変更した以外は実施例1と同様にして、射出成形体を作製した。なお、「スタバクゾールP」の配合割合1.5質量部は、乳酸系樹脂、乳酸系樹脂以外の脂肪族ポリエステル及び芳香族脂肪族ポリエステルの合計100質量部に対しては、約1.67質量部に相当する。

得られた射出成形体について、実施例6と同様の評価を行った。その結果を表2に示す。

【0056】

【表2】

10

20

30

40

			実施例 6	実施例 7	実施例 8
配合（質量部）	樹脂	Nature Works 4 0 3 1 D	5 5 (61%)*	5 5 (61%)	5 5 (61%)
		ピオノーレ 1 0 0 3	2 5 (28%)	2 5 (28%)	2 5 (28%)
		E c o f l e x	1 0 (11%)	1 0 (11%)	1 0 (11%)
	無機フィラー	SG-95 (2. 5 μm)	1 0	1 0	1 0
		マイクロエースK-1 (7. 4 μm)			
		MS (13. 0 μm)			
	カルボジイミド 化合物	スタバクゾール I	1. 5	3. 0	
		スタバクゾール P			1. 5
分子量保持率（%）			9 3	9 8	9 3

10

20

* 樹脂の配合における () 内の数値は、乳酸系樹脂、脂肪族ポリエステルおよび芳香族脂肪族ポリエステルの合計質量中に占める割合である。

【0057】

表2から明らかなように、カルボジイミド化合物を配合した実施例6、7及び8は、高い分子量保持率を有し、耐加水分解性に優れていることが分かった。したがって、カルボジイミド化合物を配合して形成された射出成形体は、高温多湿の雰囲気下で長期間保管されても、空気中の水蒸気等によって加水分解を起こすことはない。

30

【0058】

【発明の効果】

以上、詳しく説明したように、本発明によれば、生分解性を有し、かつ、優れた耐衝撃性、耐熱性、及び寸法安定性を有する射出成形体を提供することができる。また、さらに、耐加水分解性を有する射出成形体を提供することができる。

【図面の簡単な説明】

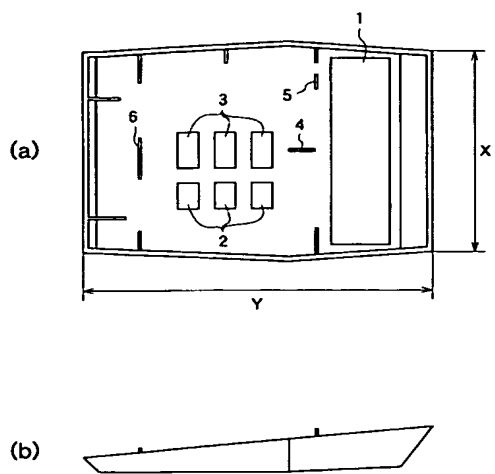
【図1】 (a) は、本発明の第1の実施形態にかかる射出成形体の平面図であり、(b) は正面図である。

【符号の説明】

1～6 穴あき部

40

【図 1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl. ⁷

C O 8 L 67/02

// C O 8 L 101/16

F I

C O 8 K 5/29

C O 8 L 67/02

C O 8 L 101/16

テーマコード (参考)

(72)発明者 加藤 幸男

神奈川県平塚市西真土二丁目1番35号

三菱樹脂株式会社平塚工場内

Fターム(参考) 4F073 AA29 AA32 BA23 BA47 BA52 BB02 GA01 HA05

4F206 AA24 AA40 AB11 AB19 AM36 JA01 JW06

4J002 CF03X CF04X CF05X CF18W CF19W CF19X DA026 DA066 DE076 DE126

DE146 DE236 DF036 DG046 DJ006 DJ016 DJ036 DJ046 DJ056 DK006

DL006 ER007 FA016 FA036 FA096 FB096 FB166 FB236 FD007 FD016

4J200 AA04 AA16 AA27 BA10 BA14 BA17 CA00 EA02 EA04 EA05

EA07 EA11 EA21 EA22 EA23